

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12]发明专利申请公开说明书

D21H 19/72

D21H 19/46 D21H 19/82

[21]申请号 96190837.8

[43]公开日 1997年10月29日

[11]公开号 CN 1163644A

[22]申请日 96.6.3

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30]优先权

代理人 魏金玺 张元忠

[32]95.6.6 [33]GB[31]9511419.5

[86]国际申请 PCT/GB96/01312 96.6.3

[87]国际公布 WO96/39559 英 96.12.12

[85]进入国家阶段日期 97.3.28

[71]申请人 ECC国际有限公司

地址 英国贝克郡

[72]发明人 P·M·麦克根尼蒂 R·马尔蒂恩
J·T·卡宁

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 纤维素纸页材料

[57]摘要

本发明公开了一种包括含有憎水性污物的基料的纤维素材料的纸页和由含有一种水性悬浮液的涂料组合物形成的涂料。这种悬浮液含有颜料、粘合剂和少量的表面活性剂，优选地以颜料的干重为基约含有0.2%—2%重量的表面活性剂。表面活性剂优选为非离子表面活性剂，其具有8—14范围内的亲水/亲油平衡值。

权 利 要 求 书

1. 用包含颜料和粘合剂的水性悬浮液的涂料组合物涂复纤维素材料纸页的方法，其中纤维素材料的纸页含有一个或多个肉眼可见的疵点，疵点包含一个或多个憎水性污物，其特征在于将含有亲水部分和憎水部分的润湿剂施加到纸页的至少一个表面上，以使疵点能与含水组合物接触，和用涂料组合物涂复所述表面，以形成均匀的和基本上没有未涂复疵点的涂层。
5
2. 权利要求 1 的方法，其中润湿剂在含水组合物中施加到所述的表面上。
10
3. 权利要求 2 的方法，其中含水组合物包括中间预涂层，所述涂料组合物，任选地在预涂层干燥后，沉积在中间预涂层上。
15
4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中润湿剂与所述涂料组合物一起作为单一组合物施加到所述的表面上。
5. 权利要求 1， 2， 3 或 4 的方法，其中润湿剂存在的量以涂料组合物中存在的颜料干重量为基，从 0.2 % 到 2.0 % (重量)。
15
6. 前述权利要求中任一方法，其中润湿剂包括阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂或两性表面活性剂。
8 - 14
7. 权利要求 6 的方法，其中表面活性剂是非离子表面活性剂，其具有 8 - 14 范围内的亲水/亲油平衡值。
20
8. 前述权利要求中任一方法，其中涂料组合物以一层以上的涂复方式加到所述的表面上。
9. 前述权利要求中任一方法，其中涂料组合物在施加到纤维素材料纸页的表面上以后进行干燥，由涂料组合物形成的涂层干燥后，每单位面积的重量至少为 5 克/米²。
25
10. 纤维素材料涂复纸页，它是权利要求 1 - 9 中任一方法的产品。

说 明 书

纤维素纸页材料

本发明涉及纤维素纸页材料，例如纸张或纸板，纸页材料是由一种
5 基质材料制备的，这种基质材料在其内部分散了憎水性污物的颗粒。

常常发现由纤维素的纤维组合物形成的纸页材料在其内部含有数额
少但很重要的憎水污物，这些污物易于以小颗粒或小珠的形式分散在整个
10 纸页材料的内部。这些颗粒或小珠通常在造纸工艺中叫做“粘结斑”
(stickies)或“白斑”(hickies)。成纸组合物一般包含纤维素纤维和通常是一
部分无机填料颗粒的稀悬浮液，加入无机填料颗粒的目的是为了改进
由此组合物形成的纸页材料的亮度和不透明度。当用作纤维素纤维源的
15 混合物含有很高份额的回收废纸时，憎水性污物的发生率是很高的。且用作成纸过程的纤维素纤维源的某些类型的木材特别富有憎水性物质：
桉树就是这样一类木材的一个例子。

为了在纤维素纸页材料表面能贴敷一个优质的印刷图象，用一种组合物涂复纸页材料的至少一个表面以制备纸页材料，一般说来这是有利的，这种组合物赋予被涂复材料均匀、光滑和均涂的表面，在此表面上可再贴敷印刷图象。典型的涂料组合物一般含有一种颜料和一种粘合剂的水性悬浮液，所用颜料通常是白颜色，但不总是白颜色。这种颜料一般也需要分散剂，为了改善组合物的流变性和光学性，可以包含其它的添加剂。涂纸组合物最常用的颜料是高岭土，碳酸钙，硫酸钙，硫酸钡，
20 二氧化钛和滑石。

当上述类型的涂料组合物加到含有“粘结斑”的纸页材料表面上时，通常发现涂料组合物不润湿和也不粘附在粘结斑引起的纸页材料的憎水
25 斑点上，因而在干燥后最终所得到的涂层显示出许多的未涂复点。因为粘结斑通常是深色的，所以它们在涂复的纸页材料中仍然清晰可见，使得纸页材料具有不令人愉快的外观。

纸板一般是由质量较差的纸浆制作的，与优质的印刷纸相比，往往
颜色较深，结构较粗。可是为了包装的效果，常常需要将印制图象贴敷
30 到纸板的至少一个表面上。在造纸机的金属网带上形成一层厚重的纤维
素纤维层，这样可制成纸板，但是通常优选的方法是将几层较薄的纸页材料层叠在一起以制造纸板。内层往往是质量较差的纤维素物质，可以使

用质量较好的纸页材料来形成外层。可是如果要贴敷质量合格的印制图象，常常需要涂复恰好是用于外层的纸页材料。而恰好用于纸板外层的纸页材料也可能含有粘结斑，这种粘结斑会排斥水性涂复组合物，结果是涂层不能粘附于这些部位，在涂复表面仍然有不雅观的斑点。

5 在现有技术中，涂复含“粘结斑”的纤维素纸页材料的问题是从下列两个方面去解决的，(i)将一般包括优质纸的白色衬料贴敷在纸页材料的合适表面上和再涂复衬料；这样的涂复纸页材料的工艺是很昂贵的；或(ii)采用常规的涂复和合格验收，因此成品的质量受到粘结斑引起的疵点的外观限制。

10 根据本发明，提供一种用包含颜料和粘合剂的水性悬浮液的涂料组合物涂复纤维素材料纸页的方法，其中纤维素材料的纸页含有一个或多个肉眼可见的疵点，这些疵点包含一个或多个污物，其特征在于将具有憎水性部分和亲水性部分的润湿剂施加到纸页的至少一个表面上，以使这个疵点或这些疵点能与含水组合物接触，和所述表面可被涂复组合物涂复形成均匀的基本上没有未涂复疵点的涂层。

15 润湿剂优选地在含水组合物中加到所述表面上。这样的组合物可以是所述的涂料组合物，或者是一种作为中间层未施加的物质，所述的涂料随后(例如干燥后)沉积在此中间层上。这样的中间层(不考虑表面活性剂的情况下)在现有技术中例如可以是一种中间涂层，如一种所谓的“洗涤预涂层”，例如在水中含有粘结剂(如胶乳或淀粉，和任选地与一种粗粒颜料在一起)这种水基组合物一般含小于50%(重量)的固体。

所述润湿剂例如可以包括已知的润湿剂，如表面活性剂或使表面活化的试剂。

20 所述润湿剂例如可以涂复到纤维素材料的纸页上，其用量为0.2% - 2% (重量)，以在所加的涂料组合物中存在的颜料的干重为基。

在被处理的纤维素材料的纸页的每0.01米²单元表面积上，例如至少可以存在着两个上述的疵点。例如，尺寸10厘米×20厘米的纸板或纸页，其表面上可以有4个或5个疵点。

25 与纤维素材料纸页被处理表面的无疵点区域的颜色相比较，所述疵点可以包含一个或多个较深色的点。

例如所述疵点可以是平均直径至少为100微米的疵点。例如疵点内所含憎水物质可以含有脂肪或脂肪酸或其混合物。

用本发明的方法处理的纤维素材料的纸页可以包括一种纸的产品，例如纸张或纸板如上文叙述的用已知方法制造的。本发明特别适合于涂复纤维素材料纸页，其中粘结斑的存在已知是普通的，例如从大量的比如 50 % - 100 % 的废纸得到的纸浆制得纸产品中就有这些粘结斑存在，
5 或者由某些类型的木材，比如可以产生大量有机溶剂提取物的热带和亚热带木材得到的纸浆制得的纸产品中也存在这种粘结斑。

当所述润湿剂包括一种表面活性剂化合物或组合物时，表面活性剂可以是阴离子的，阳离子的，非离子的或两性的。非离子的表面活性剂是优选的，因为通常它们在涂料组合物中产生泡沫的趋势要比其它类型的表面活性剂小。
10

具有亲水/亲油平衡值(HLB)至少为 8，特别是在 8 - 14 范围内的非离子表面活性剂是特别好的，因为它能提供合适的点润湿，而无需过度的洗涤剂或溶剂的活性。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物可以包括一种已知的纸涂料组合物，这种组合物(且不考虑润湿剂)可以用本领域技术人员所熟知的任一种方法制得。
15

本涂料组合物所使用的颜料可以包括一种高岭土，这种高岭土可以是天然的或含水的状态，或经煅烧而除去化学结合水的状态。另外颜料还可以包括碳酸钙，硫酸钙，硫酸钡，滑石，缎白或二氧化钛。常常需要两种或多种颜料的混合物。这种颜料或这些颜料要首先能很方便地与含分散剂的水相混合，以形成相当浓的悬浮液，然后再加入涂料组合物的其它组分。合适的分散剂本身是熟知的，它包括聚硅酸水溶性盐，水溶性缩合磷酸盐和聚丙烯酸的水溶性盐，聚甲基丙烯酸水溶性盐以及这些物质的有关的不饱和烯酸聚合物、共混物和共聚物的水溶盐。所使用的分散剂的量可以在 0.05 % - 1 % (重量)的范围内，以颜料干重为基。
20
25

本涂料组合物所采用的粘合剂可以包括碳水化合物型的粘合剂，例如淀粉或淀粉和纤维素的各种衍生物之一种；蛋白质型的粘合剂，例如酪蛋白；或者乳胶型的粘合剂，例如丁苯橡胶乳胶或者各种丙烯酸聚合物乳胶。可以使用这些类型粘合剂的两种或多种混合物。一般说来，所使用的粘合剂的量在 4 % - 20 % (重量)的范围内，以组合物中颜料的干重为基。组合物中可以包括其它已知任选的添加剂。
30

当涂料组合物中使用表面活性剂时，为方便起见在所有其它成份加

入后将表面活性剂加入组合物中，但是在制备组合物的较早阶段加入表面活性剂也是可能的。在施涂涂料后，涂复的纤维素材料的纸页可以用已知的方法进行干燥，例如用红外加热或热空气蒸发干燥。

所涂复涂料组合物的厚度将取决于涂料组合物的组成、被涂基料的组成和疵点的性质(例如点的暗度)。涂料组合物可以用本工艺领域所熟知的方式施加到待涂复的纤维素材料的纸页上。可以施涂一层以上的涂层，其中一层或多层可以是上面提到的中间预涂层。此外也可以制成最终涂料组合物的多层涂层。例如可以涂复第一层涂层，并让其干燥，然后可以涂复第二层涂层，然后让其干燥。总的说来，所涂复的涂料组合物的量可以是这样的，既在涂料组合物干燥后，每单位面积的重量至少是5克/米²，优选地至少是10克/米²。

根据本发明的第二个方面，提供纤维素材料的涂复纸页，这种纤维素材料的涂复纸页是按照本发明第一方面的方法制造的。

本发明的非常有益的优点是，它使含有上文叙述过的憎水物质或粘结斑疵点的纤维素材料纸页的问题，可在不使用昂贵的额外的如前述的纸衬材料的情况下加以解决。

在现有技术的某些参考文献中已经报道过供特殊用途的含表面活性剂的涂纸组合物。例如J. F. Lafaye, J. P. Maume, G. Gervason 和 P. Piette所写的，发表在1987年涂料会议关于纸浆与造纸工业技术协会(美国)会议录107 - 115页的题名为“带有表面活性剂的涂料在质量和胶印印刷适应性方面的某些问题”的文章中叙述了使用这种类型的特定组合物的实验。但是，现有技术并未提出过使用表面活性剂配合涂料组合物去解决涂复含疵点的纤维素材料纸页的问题和由这种涂复带来的益处，这些疵点都含有“粘结斑”或憎水性物质。

现在将参照附图并通过实例来叙述本发明的实施方案，此附图展示了根据本发明处理效果的三张纸板的表面图象。

利用下列的实例举例说明本发明。

实例 1

根据下面的通用配方来制备涂料组合物：

30

| <u>成分</u> | <u>重量分数</u> |
|-----------|-------------|
| 含水高岭土 | 90 |

| | |
|--------------|----|
| 煅烧过的高岭土 | 10 |
| 乳胶粘合剂(聚合物固体) | 11 |
| 羧甲基纤维素钠 | 1 |
| 表面活性剂 | 1 |

含水粘土是英国的高岭土，其粒度分布为 80 % 重量的颗粒具有小于 2 微米的有效球径。这种粘土是以含水性悬浮液的形式引入组合物的，这种悬浮液含 68 % (重量)的干粘土，和以以粘土干重为基 0.3 % (重量)的聚丙烯酸钠分散剂以及以高岭土干重为基 0.08 % (重量)的氢氧化钠。

煅烧美国佐治亚州的细粒高岭土制备的煅烧粘土，这种煅烧粘土具有这样的粒度分布，90 % 重量的颗粒具有小于 2 微米的有效球径。这种粘土是以水性悬浮液的形式引入组合物中的，这种悬浮液含 49 % (重量)的干煅烧高岭土，和以干煅烧高岭土重量为基 0.1 % 重量的聚丙烯酸钠分散剂。

两种粘土的悬浮液在一实验室混合器中混合，其比例是 90 份重量的干含水粘土对 10 份重量的干煅烧粘土。然后将乳胶粘合剂混入掺合的粘土悬浮液中，这种乳胶粘合剂含有 50 % (重量)的羧化丁苯共聚物。然后将羧甲基纤维素钠以 10 % (重量)的水溶液形式加入搅拌的混合物中。然后加入足够的 10 % (重量)氢氧化钠水溶液，以使 pH 提高到 8.5。最终在搅拌的情况下混合表面活性剂。

使用下列的表面活性剂：

阴离子的：

A1 - 十二烷基苯磺酸钠

20 A2 - 琥珀酸二辛酯磺酸钠

(AEROSOL OTTM)

阳离子的：

Aml - 1 - 羟乙基 - 2 - 十七碳烯基咪唑啉
(REWOPON IMOATM)

25 C1 - 氯化聚丙氧基二乙基甲基铵

(EMCOL CC9TM)

非离子的：

N1 - N3 - 化学式为 R(OCH₂CH₂)_nOH 的脂肪醇乙氧基化物

| 类型 | R | n | HLB | 商品名称 |
|----|----------------------------------|-----|------|------------------|
| N1 | C ₉ - C ₁₁ | 2.5 | 8.1 | DOBANOL 91 - 2.5 |
| N2 | C ₉ - C ₁₁ | 6 | 12.5 | DOBANOL 91 - 6 |
| N3 | C ₉ - C ₁₁ | 8 | 13.7 | DOBANOL 91 - 8 |

每种组合物用足量的水进行稀释以得到如使用布鲁克菲尔德粘度计〔在使用 3 号转轴在 100 转/分的条件下〕测得的低剪切粘度 350 毫帕·秒。在含有除 Am1 以外的所有表面活性剂组合物的组合物的固体含量按重量计是 51 %。表面活性剂 Am1 引起组合物增稠，在这种情况下，固体含量减少到 41 % (重量)，以得到所需要的低剪切粘度值。

组合物使用 10 号绕线涂复棒涂复在边长 10 x 20 厘米的纸板纸页上。每种组合物都涂在 10 张小纸页上。纸板为浅棕色，每张纸页有多达 10 或 5 个可见点，这些点是由于粘结斑的存在造成的。干燥后，发现涂在试验纸页上的涂层的平均重量是 10 克/米²。

在所有各种组合物的条件下，发现涂层都很好地粘附于纸板表面的所有部分，其中包括粘结斑的部位，和发现疵点都被涂层掩蔽。

为进行比较，另外的纸板纸页用一种组合物涂复，这种组合物是以与上述方法完全相同的方法制备的，但不含表面活性剂。这种被涂复纸页干燥后，显示出涂层在粘结斑部位不粘附于纸板表面，和疵点仍旧是可见的。

附图表示了表面 1，表面 2 和表面 3 的照片图象，表面 1 是未涂复的棕色纸板表面，表面 2 是涂有不含表面活性剂组合物的纸板表面，表面 3 是涂有含表面活性剂 N3 的组合物的纸板表面。可以注意到，虽然暗点在未涂复纸板 1 和已涂纸板 2 上是可见的，但是已涂纸板 3 则未显示出可见点。

实例 2

按上述方法制备了含表面活性剂 A2 和 N3 的涂料组合物。在这种条件下，完成的组合物在涂复前用足量的水进行稀释，以使如布鲁克菲尔德粘度计用 5 号转轴在 100 转/分的转速下测得的低剪切粘度降低到 1600 毫帕·秒。使用 1032536 号英国专利说明书所叙述的那种类型的实验室纸涂机将组合物涂复在与例 1 所述的相同的浅棕色纸板上，工作条件是

速度为 400 米/分、浆叶角 45° 和浆叶偏斜, 以调节产生 14 克/米² 的涂层重量。

为进行比较, 将以完全相同的方法制备的但不含表面活性剂的组合物, 以相同的方式涂复到基质纸板上。

5 涂有含表面活性剂组合物的纸板样品整个表面显示出良好的复盖率, 没有可见斑点。而在涂有不含表面活性剂组合物的纸板的情况下, 在粘结斑的部位, 涂料未能粘附于纸板表面, 暗斑仍旧清晰可见。

实例 3

前面的两个例子涉及含高岭土作为单一涂料颜料的涂料组合物。这 10 第三个实例显示出使用一部分粘土被碳酸钙代替的涂料组合物的效果。组合物根据下面的通用配方进行制备:

| 成分 | 重量份数 |
|--------------|------|
| 含水高岭土 | 50 |
| 碳酸钙 | 50 |
| 乳胶粘合剂(聚合物固体) | 12 |
| 羧甲基纤维素钠 | 15 |
| 表面活性剂 | 1 |

含水粘土是英国的高岭土, 这种高岭土的粒度分布是 80 % (重量)的 15 颗粒具有小于 2 微米的等效球径。这种粘土是以水性悬浮液的形式引入组合物中的, 该悬浮液含 68 % (重量)的干粘土、以干粘土为基 0.3 % (重量)的聚丙烯酸钠分散剂和以干粘土为基 0.8 % (重量)的氢氧化钠。

碳酸钙的粒度分布是 90 % 重量的颗粒具有小于 2 微米的等效球径。这种碳酸盐是以水性悬浮液的形式引入组合物中的。该悬浮液含 75 % (重量)的干碳酸钙和以干碳酸钙重量为基 0.6 % (重量)的聚丙烯酸钠分散剂。

两种颜料悬浮液以 50 份重量的干含水粘土对 50 份重量碳酸钙的比例混入实验室混合器中。乳胶粘合剂含 50 % (重量)的羧化丁苯共聚物, 然后混入混合的悬浮液中。羧甲基纤维素钠然后以 10 % (重量)的水溶液 25 形式加到搅拌混合物中。然后加入足够的 10 % (重量)的氢氧化钠溶液, 使 pH 升至 8.5。最后在搅拌的情况下, 混入表面活性剂。

象例 1 那样，组合物用足量的水稀释以产生如使用布鲁克菲尔德粘度计(使用 3 号转轴 100 转/分的转速)测得的 350 毫帕·秒的低剪切粘度。含有表面活性剂的组合物的固体含量按重量计是 10 %。

使用与例 1 叙述的完全相同的方法将组合物涂复在浅棕色纸板的纸 5 页上。为进行比较，以相同的方法制备的但不含表面活性剂的组合物也以相同的方式涂复在基质纸板上。

用含有表面活性剂的组合物涂复过的纸板样品显示出纸板整个表面良好的复盖率，没有可见的斑点，而在用不含表面活性剂的组合物涂复过的纸板样品的场合下，涂层在粘结斑的部位不粘附于纸板表面，暗斑 10 仍然清晰可见。

说 明 书 附 图

